

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-225265**
 (43)Date of publication of application : **02.09.1997**

(51)Int.Cl.

B01D 53/94
B01D 53/86
B01J 23/44
B01J 29/068
B01J 29/22
B01J 29/44
F01N 3/20
F01N 3/22
F01N 3/24

(21)Application number : 08-036316

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1996

**(72)Inventor : KANESAKA HIROYUKI
ITO JUNJI**

(54) EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas purifying device capable of sufficiently purifying an exhaust gas at the time of starting an engine.

SOLUTION: In the exhaust gas purifying device at the time of starting an internal combustion engine, a catalyst A being a ternary catalyst which is made by applying on honeycomb carrier so that palladium deposition amount is made to be &ge100g/cf and &le500g/cf by using a powder in which palladium is deposited on an inorg. matter consisting essentially of an activated alumina so that palladium concn. is &ge4wt.% and &le15wt.% and purifying hydrocarbon, carbon monoxide and nitrogen oxide in a vicinity of a theoretical air/fuel ratio is disposed at an exhaust gas inflow side, and an adsorbing catalyst B applying zeolite effective to adsorb the hydrocarbon on a honeycomb carrier is disposed at an exhaust gas outflow side. And a catalyst layer selected from a group consisting of a combination of platinum, rhodium and palladium is formed on the zeolite layer as a noble metal component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **30.01.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-225265

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	53/94		B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z
	53/86	ZAB	B 0 1 J 23/44	A
B 0 1 J	23/44		29/068	A
	29/068		29/22	A
	29/22		29/44	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-36316	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	平成8年(1996)2月23日	(72)発明者	金坂 浩行 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72)発明者	伊藤 淳二 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【課題】 エンジン始動時の排気ガスを充分に浄化することができる排気ガス浄化装置を提供すること。

【解決手段】 内燃機関の始動時の排気ガス中浄化装置において、排気流入側に活性アルミナを主成分とした無機物にパラジウムの濃度として4wt%／g以上、15wt%／g以下となるように担持した粉末を用い、かつパラジウム担持量が100g／cf以上、500g／cf以下となるようにハニカム担体に塗布して理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒とした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置した。また、これらゼオライト層上に貴金属成分として白金、ロジウム、パラジウムの組み合わせからなる群から選ばれた触媒層を備えた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の排気系に炭化水素吸着材とその上流側に少なくとも1個以上の三元触媒を備えた内燃機関の始動時の排気ガス浄化装置において、排気流入側に活性アルミナを主成分とした無機物にパラジウムの濃度として4wt%／g以上、15wt%／g以下となるように担持した粉末を用い、かつパラジウム担持量が100g／cf以上、500g／cf以下になるようにハニカム担体に塗布して理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒とした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置したことを特徴とするエンジン始動時の排気ガス温度の低温時に排出される排気ガスを浄化できる排気ガス浄化装置。

【請求項2】 吸着触媒Bがゼオライトとしてモルデナイト、Y、USY、 β -ゼオライト、ZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用い、これらゼオライト層上に貴金属成分として白金およびロジウム、パラジウム、パラジウムおよびロジウム、白金およびパラジウムおよびロジウムの組み合わせからなる群から選ばれた触媒層を備えてなることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、内燃機関のエンジン始動時の排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の炭化水素の吸着触媒を用いる排気ガス浄化装置として、特願平5-319931号の明細書に示される様に排気流入側に三元触媒をコーティングした触媒を配置し、排気流出側にゼオライトとしてモルデナイト、USY、 β -ゼオライト、ZSM5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用い、これらゼオライト層上に活性セリア／またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分として白金、パラジウム、ロジウムからなる群から選ばれた1種以上の貴金属を含む触媒層を備えてなる吸着触媒を配置した排気ガス浄化装置が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような排気ガス浄化装置では、

(1) 排気流入側に用いる三元触媒の浄化性能が排気ガスが低い温度域で充分でないため、活性温度に達する前に、排気流出側の炭化水素吸着触媒から炭化水素が脱離してしまう。

(2) ゼオライト層の上にコーティングする触媒層の浄化性能が不十分なため、活性温度に達する前にゼオライト層から炭化水素が脱離してしまう。等の問題があり、

エンジン始動時の排気ガスを充分に浄化できない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 このような従来の問題点を解決するため、本発明の排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に炭化水素吸着材とその上流側に少なくとも1個以上の三元触媒を備えた内燃機関の始動時の排気ガス中浄化装置において、排気流入側に活性アルミナを主成分とした無機物にパラジウムの濃度として4wt%／g以上、15wt%／g以下となるように担持した粉末を用い、かつパラジウム担持量が100g／cf以上、500g／cf以下になるようにハニカム担体に塗布して理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒とした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置した構成とした。なお、請求項2に記載のように、吸着触媒Bをゼオライトとして、モルデナイト、Y、USY、 β -ゼオライト、ZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用い、これらゼオライト層上に貴金属成分として白金およびロジウム、パラジウム、パラジウムおよびロジウム、白金およびパラジウムおよびロジウムの組み合わせからなる群から選ばれた触媒層を備えてなることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化装置。

- 10 10 【0004】 【課題を解決するための手段】 このような従来の問題点を解決するため、本発明の排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に炭化水素吸着材とその上流側に少なくとも1個以上の三元触媒を備えた内燃機関の始動時の排気ガス中浄化装置において、排気流入側に活性アルミナを主成分とした無機物にパラジウムの濃度として4wt%／g以上、15wt%／g以下となるように担持した粉末を用い、かつパラジウム担持量が100g／cf以上、500g／cf以下になるようにハニカム担体に塗布して理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒とした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置した構成とした。なお、請求項2に記載のように、吸着触媒Bをゼオライトとして、モルデナイト、Y、USY、 β -ゼオライト、ZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用い、これらゼオライト層上に貴金属成分として白金およびロジウム、パラジウム、パラジウムおよびロジウム、白金およびパラジウムおよびロジウムの組み合わせからなる群から選ばれた触媒層を備えた構成としてもよい。

【0005】

- 20 20 【0005】 【発明の実施例】 以下、この発明の実施例を示す。Pdを4wt%担持した活性アルミナ粉末1410g、活性アルミナ590g、2%硝酸溶液2000gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。このスラリーをコーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し、乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約200g/Lになるまで繰り返し、Pd担持量が160g/cfとなるようにして、排気流入側の(触媒A1)を得た。次に、H型USYゼオライト(SiO₄/Al₂O₃=50)1000g、シリカゾル(固形分20%)1000g、水1000gをボールミルポットに投入し粉碎して得られたスラリーをコーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるまで繰り返す。さらに、前記と同様にしてUSY層の上にPd-アルミナ触媒層を100g/Lになるように塗布し、乾燥後、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の(吸着触媒B1)を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B1を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-1を得た。

- 40 40 【0006】 次に作用を説明する。本発明の排気ガス浄化装置においては、排気流入側に活性アルミナを主成分とした無機物にパラジウムの濃度として4wt%／g以

上、15 wt% / g 以下となるように担持した粉末を用い、かつパラジウム担持量が 8.0 g / cf 以上、500 g / cf 以下になるようにハニカム担体に塗布して理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒とした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置し、さらに吸着触媒Bがゼオライトとしてモルデナイト、Y、USY、 β -ゼオライト、ZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用い、これらゼオライト層上に貴金属成分として白金およびロジウム、パラジウム、パラジウムおよびロジウム、白金およびパラジウムおよびロジウムの組み合わせからなる群から選ばれた触媒層を備えてなることを特徴とする排気ガス浄化装置としている。

【0007】貴金属成分としてパラジウムは低温域での酸化性能に優れているが、パラジウムを使っただけでは必ずしも充分な低温域の酸化活性が得られない。そこで、パラジウムの担持濃度として4 wt%以上とすることで担持されたパラジウムの粒子径を、あらかじめ触媒反応に適した粒子径にし、低温域の酸化性能を向上させている。担持濃度が15 wt%以上では、逆に担持したPdの粒子径が大きくなりすぎ、触媒反応の活性点が減少し、充分な低温域での活性向上効果が得られない。

【0008】吸着触媒に用いるゼオライトとしては、排気ガス中に含まれる炭化水素の径に対応した、Y、USY、モルデナイト、 β -ゼオライト、ZSM5を用いることができる。さらに、多種類の炭化水素を効率よく吸着するために、細孔径の異なる2種以上のゼオライトを混合することも可能である。

【0009】各種ゼオライトは、H型でも充分な吸着能力を有するが、Pd、Pt、Cu、Co、Ag等の金属成分をイオン交換、含浸法、浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、炭化水素の吸着特性および脱離特性をさらに向上させることができる。各担持量は任意でよいが、例えば、0.1~15 wt%位が好ましい。0.1 wt%より少ないと、炭化水素の吸着特性および脱離抑制効果が少なく、逆に15 wt%を越えても効果は変わらない。

【0010】さらにゼオライト層の上に白金およびロジウム触媒、パラジウム触媒、パラジウムおよびロジウム触媒、白金およびパラジウムおよびロジウム触媒等の三元触媒層をコーティングすることで吸着材にて低温時に吸着していた炭化水素が、排気温度が上昇することで脱離していく場合に浄化することができ、さらに排気温度が充分に上昇した条件下では、上流側の三元触媒で充分に浄化できなかった未浄化の排気ガス成分を浄化することができ、エンジン始動時に排気温度が低い条件下から排気ガス成分を充分に浄化することができる。

【0011】以下に、他の実施例を示す。

(実施例2) 実施例1のPd担持濃度を4 wt%の代わ

りに8 wt%にし、塗布量を150 g/Lとした以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。Pdを8 wt%担持した活性アルミナ粉末940 g、活性アルミナ1060 g、2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体(1.3 L 400セル)に塗布し、乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150 g/Lになるまで繰り返しPd担持量が160 g/cfとなるようにして、排気流入側の(触媒A2)を得た。排気流入側に触媒A2、排気流出側に吸着触媒B1を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-2を得た。

10 【0012】(実施例3) 実施例1のPd担持濃度を4 wt%の代わりに12 wt%にし塗布量を150 g/Lとした以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。Pdを12 wt%担持した活性アルミナ粉末630 g、活性アルミナ1370 g、2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体(1.3 L 400セル)に塗布し、乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150 g/Lになるまで繰り返しPd担持量が160 g/cfとなるようにして、排気流入側の(触媒A3)を得た。排気流入側に触媒A3、排気流出側に吸着触媒B1を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-3を得た。

20 【0013】(実施例4) 実施例1のPd担持濃度を4 wt%の代わりに8 wt%にし、塗布量を150 g/LとしPd担持量を240 g/Lとした以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。Pdを8 wt%担持した活性アルミナ粉末1410 g、活性アルミナ590 g、2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体(1.3 L 400セル)に塗布し、乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150 g/Lになるまで繰り返しPd担持量が240 g/cfとなるようにして、排気流入側の(触媒A4)を得た。排気流入側に触媒A4、排気流出側に吸着触媒B1を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-4を得た。

30 【0014】(実施例5) 実施例1のPd担持濃度を4 wt%の代わりに8 wt%にし塗布量を220 g/LとしPd担持量を480 g/Lとした以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。Pdを8 wt%担持した活性アルミナ粉末1920 g、活性アルミナ80 g、2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体(1.3 L 40

40 【0015】(実施例6) 実施例1のPd担持濃度を4 wt%の代わりに8 wt%にし塗布量を220 g/LとしPd担持量を480 g/Lとした以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。Pdを8 wt%担持した活性アルミナ粉末1920 g、活性アルミナ80 g、2%硝酸溶液2000 gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体(1.3 L 40

0セル)に塗布し、乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約220g/Lになるまで繰り返しPd担持量が480g/cfとなるようにして、排気流入側の触媒A5を得た。排気流入側に触媒A5、排気流出側に吸着触媒B1を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-5を得た。

【0015】(実施例6) 実施例1のUSYゼオライトの代わりにUSYゼオライトと β ゼオライトの混合物を用いた以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。H型USYゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$)500g、H型 β ゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$)500g、シリカゾル(固形分20%)1000g、水1000gをボールミルポットに投入し粉碎して得られたスラリーをコーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるまで繰り返す。さらに、実施例1と同方法でUSYと β ゼオライトの混合層の上にPd-アルミニナ触媒層を100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の(吸着触媒B2)を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B2を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-6を得た。

【0016】(実施例7) 実施例1のUSYゼオライトの代わりにUSYゼオライトと β ゼオライトとZSM5の混合物を用いた以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。H型USYゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$)200g、H型 β ゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$)400g、H型ZSM5ゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$)400g、シリカゾル(固形分20%)1000g、水1000gをボールミルポットに投入し粉碎して得られたスラリーをコーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるまで繰り返す。さらに、実施例1と同方法でUSYと β ゼオライトとZSM5の混合層の上にPd-アルミニナ触媒層を100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の吸着触媒B3を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B3を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-7を得た。

【0017】(実施例8) 実施例1のUSYゼオライトの代わりに β ゼオライトとZSM5の組合物を用いた以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。H型 β ゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$)500g、H型ZSM5ゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$)500g、シリカゾル(固形分20%)1000g、水1000gをボールミルポットに投入し粉碎し

て得られたスラリーをコーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるまで繰り返す。さらに、実施例1と同方法で β ゼオライトとZSM5の混合層の上にPd-アルミニナ触媒層を100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の吸着触媒B4を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B4を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-8を得た。

【0018】(実施例9) 実施例1のUSYゼオライトの代わりに β ゼオライトとモルデナイトの混合物を用いた以外は実施例1と同様な排気ガス浄化装置とした。H型 β ゼオライト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$)500g、H型モルデナイト($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$)500g、シリカゾル(固形分20%)1000g、水1000gをボールミルポットに投入し粉碎して得られたスラリーをコーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるまで繰り返す。さらに、実施例1と同方法で β ゼオライトとモルデナイトの混合層の上にPd-アルミニナ触媒層を100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の吸着触媒B5を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B5を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-9を得た。

【0019】(実施例10) 実施例8の β ゼオライトとZSM5の混合物層の上のPd触媒層の代わりにPt/Rh触媒層を用いた以外は実施例8と同様な排気ガス浄化装置とした。実施例8と同方法で β ゼオライトとZSM5の混合物を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるように塗布する。次に、Ptを2wt%担持した活性アルミニナ粉末1130g、Rhを3wt%担持した活性アルミニナ粉末80g、酸化セリウム550g、活性アルミニナ240g、2%硝酸溶液2000gを磁性ポットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造し、このスラリーを用いて β ゼオライトとZSM5の混合層の上に乾燥後の塗布量が100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の吸着触媒B6を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B6を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-10を得た。

【0020】(実施例11) 実施例8の β ゼオライトとZSM5の混合物層の上のPd触媒層の代わりにPd/Rh触媒層を用いた以外は実施例8と同様な排気ガス浄化装置とした。実施例8と同方法で β ゼオライトとZSM5の混合物を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるように塗布する。次に、Pdを4wt%担持した活性アルミニナ粉末1300g、Rhを3wt%担持した活性

7
アルミナ粉160g、酸化セリウム270g、活性アルミナ270g、2%硝酸溶液2000gを磁性ボットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎しウォッシュコートスラリーを製造し、このスラリーを用いて β ゼオライトとZSM5の混合層の上に乾燥後の塗布量が100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の吸着触媒B7を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B7を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-11を得た。

【0021】(実施例12) 実施例8の β ゼオライトとZSM5の混合物層の上のPd触媒層の代わりにPt/Pd/Rh触媒層を用いた以外は、実施例8と同様な排気ガス浄化装置とした。実施例8と同方法で β ゼオライトとZSM5の混合物を塗布量か、焼成後に約150g/Lになるように塗布する。次に、Pdを4wt%担持した活性アルミナ粉末1180g、Rhを3wt%担持した活性アルミナ粉末160g、Ptを2wt%担持した活性アルミナ粉末240g、酸化セリウム270g、活性アルミナ150g、2%硝酸溶液2000gを磁性ボットに仕込み、振動ミル装置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造し、このスラリーを用いて β ゼオライトとZSM5の混合層の上に乾燥後の塗布量が100g/Lになるようにコートし、乾燥、400°Cで1時間焼成を行ない、排気流出側の吸着触媒B8を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B8を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-12を得た。各実施例に用いるゼオライトとしては、H型ゼオライト以外にPt、Pd、Ag、Cu、Co等の金属を担持したゼオライトを用いることができる。

【0022】(比較例1) Pdを2wt%担持した活性アルミナ粉末1410g、活性アルミナ590g、2%硝酸溶液2000gを磁性ボットに仕込み、振動ミル装置

ガス組成

エンジン始動時(0~125秒)

以上、本発明の実施例を詳述してきたが、具体的な構成はこの実施例に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における変更等があっても、本発明に含まれる。

【0028】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の内燃機関の排気系に炭化水素吸着材とその上流側に少なくとも1個以上の三元触媒を備えた内燃機関の始動時の排気ガス浄化装置においては、排気流入側に活性アルミナを主成分とした無機物にバラジウムの濃度として4wt%/g以上、15wt%/g以下となるように担持した粉末を用い、かつバラジウム担持量が100g/cf以上、500g/cf以下になるようにハニカム担体に塗布して理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物

*置で混合粉碎し、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し、乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約200g/Lになるまで繰り返しPd担持量が80g/cfとなるようにして、排気流入側の触媒A6を得た。排気流入側に触媒A6、排気流出側に吸着触媒B1を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-R1を得た。

- 10 【0023】(比較例2) H型USY(SiO₂/Al₂O₃=7)1000g、シリカゾル(固体分20%)1000g、水1000gをポールミルボットに投入し粉碎して得られたスラリーを、コーディエライト製モノリス担体(1.3L 400セル)に塗布し乾燥後、400°Cで1時間、空気雰囲気中で仮焼成した。このコーティング作業を塗布量が、焼成後に約150g/Lになるまで繰り返し、吸着触媒B9を得た。排気流入側に触媒A1、排気流出側に吸着触媒B9を組み合わせ、タンデム型吸着触媒-R2を得た。
- 20 【0024】以上説明してきた、実施例1~12、及び比較例1、2の触媒仕様をまとめると、図1のようになる。
- 【0025】また、各実施例および比較例について下記評価条件でHC浄化特性評価(FTP75 A-bag)を日産自動車(株)製車両(排気量3L)を用いて行なった。その結果を図2に示す。
- 【0026】性能評価条件
評価条件としては、エンジン始動時に排出されるHC浄化能を評価するためA-bag 0~125秒間のエミッション低減率を測定した。
- 【0027】

芳香族4.4%

バラフィン33.3%

オレフィン22.3%

を浄化する三元触媒とした触媒Aを配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒Bを配置し、さらに、吸着触媒Bがゼオライトとしてモルデナイト、Y、USY、 β -ゼオライト、ZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を用い、これらゼオライト層上に貴金属成分として白金およびロジウム、バラジウム、バラジウムおよびロジウム、白金およびバラジウムおよびロジウムの組み合わせからなる群から選ばれた触媒層を備えてなるこれらゼオライト層上に備えてなることを特徴とする排気ガス浄化装置として、エンジン始動直後の炭化水素の排出量を大幅に低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1~12及び比較例1、2の触媒仕様を

示す図である。

【図2】HC浄化特性評価条件を示す図である。

*【符号の説明】

*なし

【図1】

触媒仕様一覧

触媒番号	排気流入側		排気流出側		参考	
	触媒	触媒仕様	触媒	触媒仕様		
タフA型吸着触媒-1	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 1	USY Pd触媒	実施例1	
タフA型吸着触媒-2	触媒A 2	Pd 8wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 1	USY Pd触媒	実施例2	
タフA型吸着触媒-3	触媒A 3	Pd 12wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 1	USY Pd触媒	実施例3	
タフA型吸着触媒-4	触媒A 4	Pd 8wt% -7wt% Pd 240g/cf	触媒B 1	USY Pd触媒	実施例4	
タフA型吸着触媒-5	触媒A 5	Pd 8wt% -7wt% Pd 480g/cf	触媒B 1	USY Pd触媒	実施例5	
タフA型吸着触媒-6	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 2	USY β担持	実施例6	
タフA型吸着触媒-7	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 3	USY β担持 ZSMS	実施例7	
タフA型吸着触媒-8	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 4	β担持 ZSMS	実施例8	
タフA型吸着触媒-9	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 5	β担持 β担持	実施例9	
タフA型吸着触媒-10	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 6	β担持 ZSMS	実施例10	
タフA型吸着触媒-11	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 7	β担持 ZSMS	実施例11	
タフA型吸着触媒-12	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 8	β担持 ZSMS	実施例12	
タフA型吸着触媒-13	触媒A 6	Pd 2wt% -7wt% Pd 80g/cf	触媒B 1	USY Pd触媒	比較例1	
タフA型吸着触媒-14	触媒A 1	Pd 4wt% -7wt% Pd 160g/cf	触媒B 9	USY ——	比較例2	

【図2】

評価結果

触媒番号	HC低減率 (A-bag)		参考
	0~125秒	125~250秒	
タフA型吸着触媒-1	67		実施例1
タフA型吸着触媒-2	73		実施例2
タフA型吸着触媒-3	71		実施例3
タフA型吸着触媒-4	76		実施例4
タフA型吸着触媒-5	78		実施例5
タフA型吸着触媒-6	68		実施例6
タフA型吸着触媒-7	70		実施例7
タフA型吸着触媒-8	67		実施例8
タフA型吸着触媒-9	66		実施例9
タフA型吸着触媒-10	66		実施例10
タフA型吸着触媒-11	69		実施例11
タフA型吸着触媒-12	72		実施例12
タフA型吸着触媒-13	48		比較例1
タフA型吸着触媒-14	3		比較例2

フロントページの続き

(51)Int.CI.⁵

B O 1 J 29/44

F O 1 N 3/20

3/22 3 2 1

3/24 Z A B

識別記号

府内整理番号

F I

F O 1 N 3/20

3/22

3/24

B O 1 D 53/36

技術表示箇所

H

3 2 1 A

Z A B E

Z A B